

明 細 書

リチウム二次電池およびその非水電解液

技術分野

本発明は、電池の長期にわたるサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池、およびそのリチウム二次電池に用いることができる非水電解液に関する。

背景技術

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

正極として、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。

また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。

このリチウム二次電池の電池特性を向上させるために、特開平8-96849号公報では、アジピン酸ジプロピルなどの脂肪族飽和ジカルボン酸エステルが使

用され、その溶媒中の含有量は5 v o 1 %以上が好ましいと記載され、実施例1にはアジピン酸ジメチルを10 v o 1 %添加した電池が記載されている。しかし、サイクル特性は15サイクルで65%程度であり、満足できる結果ではない。

特開平8-321311号公報には、一次電池において、ケトン類、アルコール類、アルデヒド類、エステル類、有機酸、有機ケイ素化合物等の種々の有機化合物を1~20体積%含有させて保存特性を向上させることが開示されており、前記有機化合物としてシュウ酸ジメチルやシュウ酸ジエチルのようなシュウ酸ジアルキルを添加して、自己放電率などの一次電池の保存特性を向上させる試みが提案されている。しかし、リチウム二次電池における検討はなされておらず、電極材料構成や用いられる非水電解液も異なるものである。

特開平9-199172号公報には、炭素原子数1~3のアルキル基を有するシュウ酸ジアルキルを少なくとも1容量%、より好ましくは20~80容量%使用することが開示されている。しかし、高電圧且つ重負荷放電条件下でのサイクル特性が向上しているものの、10サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の維持率は、82~92%にすぎない。

特開平8-45545号公報には、結晶度>0.8の炭素材料を含有する負極と、プロピレンカーボネート等の第1溶媒、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の第2溶媒、及びビニレンカーボネート(VC)を含む有機溶媒混合物と、リチウム塩からなる電解液とを含む、炭素材料の剥離を抑制したリチウム蓄電池が開示されている。しかし、サイクル特性は満足できるものではない。

特開2002-367674号公報には、炭酸エステル、エーテル及びラクトンからなる群から選ばれる少なくとも1種の非水系溶媒を主体とする溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液において、上記溶媒がジカルボン酸ジエステルとジベンゾフラン等の芳香族化合物とを含有することを特徴とする電解液が開示されている。しかし、サイクル特性等の実質的な検討はなされていない。

特開2000-3724号公報には、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、且つ非水溶媒中に0.1重量%以上4重量%以下の1,3-プロパンスルクトンおよび/または1,4-ブタンスルクトンが含有

されていることを特徴とするリチウム二次電池が開示されている。しかし、室温下、50サイクル後の放電容量維持率は、82～95%であり、さらに長期にわたるサイクル特性の向上が求められている。

本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池の長期にわたるサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池、およびそのリチウム二次電池に使用できる非水電解液を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは上記課題を解決すべく検討を行った結果、非水電解液中に添加剤として、シュウ酸ジアルキルと、ビニレンカーボネートおよび／または1, 3-プロパンスルトンを併用して含有させることにより、リチウム二次電池において、特に長期サイクル特性が向上することを見出した。

すなわち、本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、非水電解液中にシュウ酸ジアルキルを含有し、且つビニレンカーボネートおよび／または1, 3-プロパンスルトンを含有することを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、非水電解液中にビニレンカーボネート（VC）および／または1, 3-プロパンスルトン（PS）と共に併用して含有されるシュウ酸ジアルキルの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は、サイクル特性の向上効果の点から、非水電解液の重量に対して、通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～4重量%、特に好ましくは0.5～3重量%の範囲である。

本発明において、非水電解液中に含有されるシュウ酸ジアルキルのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキ

シル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などの炭素原子数が1～12のアルキル基が挙げられる。シュウ酸ジアルキルの具体例としては、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸ジイソプロピル、シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジヘキシル、シュウ酸ジオクチル、シュウ酸ジデシル、シュウ酸ジドデシルが挙げられる。

これらの中では、シュウ酸ジメチルはプロピレンカーボネート（PC）の分解を抑制するという特異的な効果を有するので、リチウム二次電池用の非水溶媒としてPCを使用する場合は、PCの分解抑制という観点から、シュウ酸ジメチルが好ましい。また、セパレータの濡れ性を向上させるという観点から、シュウ酸ジヘキシル、シュウ酸ジオクチル、シュウ酸ジデシル、シュウ酸ジドデシルなどアルキル基の炭素原子数が6～12のシュウ酸ジアルキルが好ましい。

2つのアルキル基が異なる非対称なシュウ酸ジアルキルは、負極に良好な被膜を形成させる観点から好ましい。例えば、シュウ酸エチルメチル、シュウ酸プロピルメチル、シュウ酸ブチルメチルのような、メチル基と炭素原子数が2～4のアルキル基を有する、非対称なシュウ酸ジアルキル、及びシュウ酸エチルプロピル、シュウ酸エチルブチルのような、エチル基と炭素原子数が3～4のアルキル基を有する、非対称なシュウ酸ジアルキルは、サイクル特性の向上効果と良好な被膜を形成する効果を有するので好ましい。これらの中では、シュウ酸エチルメチルが最も好ましい。

また、例えば、シュウ酸ヘキシルメチル、シュウ酸ヘプチルメチル、シュウ酸オクチルメチル、シュウ酸ノニルメチル、シュウ酸デシルメチル、シュウ酸ウンデシルメチル、シュウ酸ドデシルメチル、シュウ酸ヘキシルエチル、シュウ酸オクチルエチル、シュウ酸デシルエチル、シュウ酸ドデシルエチルのような、炭素原子数が1又は2のアルキル基と炭素原子数が6～12のアルキル基を有するシュウ酸ジアルキルは、セパレータの濡れ性を向上させる効果と良好な被膜を形成する効果の両方があるので特に好ましい。これらの中では、メチル基と炭素原子数6～8のアルキル基を有するシュウ酸ジアルキルが最も好ましい。

本発明において、非水電解液中に含有されるビニレンカーボネートの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十

分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は、サイクル特性の向上効果の点から、非水電解液の重量に対して、通常0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%、特に好ましくは0.1～5重量%の範囲である。

本発明において、非水電解液中に含有される1,3-プロパンスルトンの含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は、サイクル特性の向上効果の点から、非水電解液の重量に対して、通常0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%、特に好ましくは0.1～4重量%の範囲である。

本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、(a)環状カーボネート類、(b)鎖状カーボネート類、(c)ラクトン類、(d)エーテル類、(e)エステル類、(f)ニトリル類、(g)アミド類、(h)S=O含有化合物などが挙げられる。

(a)環状カーボネート類としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルビニレンカーボネート(DMVC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)から選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。これらの中では、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)を含むことがより好ましい。

(b)鎖状カーボネート類としては、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロパルギルカーボネート(MPC)、エチルプロパルギルカーボネート(EPIC)、ジプロパルギルカーボネート(DPC)、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネートから選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。これらの中では、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロパルギルカーボネート(MPC)を含むことがより好ましく、メチルエチルカーボネートを含むことが最も好ましい。

(c)ラクトン類としては、γ-ブチロラクトン(GBL)、γ-バレロラクトン、α-アングリカラクトンなどが挙げられる。

(d)エーテル類としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフ

ラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタンなどが挙げられる。

(e) エステル類としては、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸オクチルなどが挙げられる。

(f) ニトリル類としては、アセトニトリルなどが挙げられ、(g) アミド類としては、ジメチルホルムアミドなどが挙げられ、(h) S=O含有化合物としては、メタンスルホン酸プロパルギル、グリコールサルファイト、プロピレンサルファイト、グリコールサルフェート、プロピレンサルフェート、ジプロパルギルサルファイト、メチルプロパルギルサルファイト、ジビニルスルホン、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートなどが挙げられる。

これらの非水溶媒の組み合わせは、例えば、(a) 環状カーボネート類と(b) 鎖状カーボネート類との組み合わせ、(a) 環状カーボネート類と(c) ラクトン類との組み合わせ、(a) 環状カーボネート類と(b) 鎖状カーボネート類と(c) ラクトン類との組み合わせ、(a) 環状カーボネート類と(b) 鎖状カーボネート類と(d) エーテル類の組み合わせ、(a) 環状カーボネート類と(b) 鎖状カーボネート類と(e) エステル類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

これらの中では、(a) 環状カーボネート類と(b) 鎖状カーボネート類との組み合わせを含むことが好ましい。(a) 環状カーボネート類と(b) 鎖状カーボネート類との組み合わせの場合の容量比 $[(a) / \{(a) + (b)\}]$ は、サイクル特性向上の観点から、通常0.1~1、好ましくは0.2~0.4、特に好ましくは0.25~0.35の範囲である。

これらの溶媒系の中でも、PCとDMC、ECとMEC、ECとDECとの組み合わせを含む非水溶媒であって、前記の $[(a) / \{(a) + (b)\}]$ (容量比) の範囲にある場合は、高いサイクル特性が発現するのでリチウム二次電池用非水電解液として特に好ましい。

また、(a) 環状カーボネート類と(c) ラクトン類との組み合わせを含むことも好ましい。(a) 環状カーボネート類と(c) ラクトン類との組み合わせの場合の容量比 $[(a) / \{(a) + (c)\}]$ は、サイクル特性と濡れ性向上の

観点から、通常0.05～0.8、好ましくは0.1～0.6、特に好ましくは0.2～0.4の範囲である。

これらの溶媒系の中でも、ECとGBL、VCとGBLとの組み合わせを含む非水溶媒であって、前記の $[(a) / \{(a) + (c)\}]$ （容量比）の範囲にある場合は、高いサイクル特性が発現するとともにセパレータに対する濡れ性が向上するのでリチウム二次電池用非水電解液として特に好ましい。

前記の非水溶媒のうち、ジメチルビニレンカーボネート（DMVC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、 α -アングリカラク톤、ジビニルスルホンなどの二重結合含有化合物を1種以上使用することが好ましい。

また、メチルプロパルギルカーボネート（MPC）、エチルプロパルギルカーボネート（EPC）、ジプロパルギルカーボネート（DPC）、シュウ酸ジプロパルギル、シュウ酸メチルプロパルギル、シュウ酸エチルプロパルギル、メタンスルホン酸プロパルギル、ジプロパルギルサルファイト、メチルプロパルギルサルファイトなどの三重結合含有化合物を1種以上、前記二重結合含有化合物と併用して使用することが更に好ましい。

特に、高容量電池において電池の電極合剤密度を大きくすると、サイクル特性の低下がみられるが、本発明のシュウ酸ジアルキル化合物とともに前記二重結合含有化合物及び／又は前記三重結合含有化合物を併用して使用するとサイクル特性が向上するので好ましい。

併用される前記二重結合含有化合物や前記三重結合含有化合物の含有量は、非水電解液全体の容積に対して0.01～20容量%、好ましくは0.05～10容量%、特に好ましくは0.1～5容量%の範囲がサイクル特性の向上効果の点から有利である。

本発明で使用する電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 などが挙げられる。また、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などの鎖状のアルキル基を含有するリチウム塩や、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ などの環状のアルキ

レン鎖を含有するリチウム塩が挙げられる。これらの中では、伝導度の観点から、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ が好ましい。

これらの電解質塩は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質塩は、前記の非水溶媒に通常0.1～3モル(M)、好ましくは0.5～2.5M、さらに好ましくは0.7～2.0Mの濃度で溶解されて使用される。

本発明の電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩を溶解し、前記シュウ酸ジメチルを溶解し、ビニレンカーボネート及び／または1,3-プロパンスルトンを溶解することにより得られる。

また、本発明の非水電解液に、例えば、空気や二酸化炭素を含ませることにより、電解液の分解によるガス発生抑制や、サイクル特性や保存特性などの電池性能を向上させることができる。

本発明において、非水電解液中に二酸化炭素または空気を含含有(溶解)させる方法としては、(1)あらかじめ非水電解液を電池内に注液する前に空気または二酸化炭素含有ガスと接触させて含含有させる方法、(2)注液後、電池封口前または後に空気または二酸化炭素含有ガスを電池内に含含有させる方法のいずれでもよく、またこれらを組み合わせて使用することもできる。空気や二酸化炭素含有ガスは、極力水分を含まないものが好ましく、露点 -40°C 以下であることが好ましく、露点 -50°C 以下であることが特に好ましい。

本発明の非水電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガンまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2

のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

以上の正極活物質の中では、充電終了後の開回路電圧がLi基準で4.3V以上を示すリチウム複合金属酸化物が好ましく、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 のようなCoやNiを含有するリチウム複合金属酸化物が最も好ましい。これらのリチウム複合金属酸化物の一部が他元素で置換されていても良い。例えば、 LiCoO_2 のCoの一部がSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cuなどで置換されていても良い。

正極の導電剤としては、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チェンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類などが挙げられる。また、グラファイト類とカーボンブラック類を適宜混合して用いても良い。導電剤の正極合剤への添加量は、1～10重量%が好ましく、特に、2～5重量%が好ましい。

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤および結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に圧延して、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。前記結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などが挙げられる。

負極（負極活物質）としては、リチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用され、例えば、リチウム金属やリチウム合金、および炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、スズやスズ化合物、ケイ素やケイ素化合物が使用される。炭素材料においては、特に、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が0.340nm以下であることが好ましく、0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有するグラファイト類を使用することがより好ましい。これらの負極活物質は、1種

類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体 (SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体 (NBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

本発明の添加剤であるシュウ酸ジアルキル、ビニレンカーボネートおよび／または1, 3-プロパンスルトンの添加効果は、電池の電極合剤密度が高いほど大きい。この観点から、特に、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度は $3.2 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $3.3 \sim 3.9 \text{ g/cm}^3$ が更に好ましく、 $3.4 \sim 3.8 \text{ g/cm}^3$ が最も好ましい。正極合剤密度が 4.0 g/cm^3 を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。一方、銅箔上に形成される負極合剤層の密度は $1.3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $1.4 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ が更に好ましく、 $1.5 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ が最も好ましい。負極合剤層の密度が 2.0 g/cm^3 を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。

また、本発明における前記正極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は、好ましくは $30 \sim 120 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、前記負極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $3 \sim 70 \mu\text{m}$ である。電極材料層の厚みが前記範囲より薄いと、電極材料層での活物質量が低下するために電池容量が小さくなる。一方、その厚さが前記範囲より厚いと、サイクル特性やレート特性が低下するので好ましくない。

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

また、電池用セパレータは単層多孔質フィルム及び積層多孔質フィルムのいずれの構成であっても良い。本発明で使用される電池用セパレータは、製造条件に

よっても異なるが、透気度が50～1000秒/100ccが好ましく、100～800秒/100ccがより好ましく、300～500秒/100ccが最も好ましい。透気度が高すぎると、リチウムイオン伝導性が低下するために電池用セパレータとしての機能が十分に発揮されず、低すぎると機械的強度が低下するので上記範囲とするのが好ましい。

また、電池用セパレータの空孔率は30～60%が好ましく、35～55%がより好ましく、40～50%が最も好ましい。特に空孔率をこの範囲とすると、電池の容量特性が向上するので好ましい。

さらに、電池用セパレータの厚みはできるだけ薄い方がエネルギー密度を高くするため好ましいが、機械的強度、性能等の両面から5～50μmが好ましく、10～40μmがより好ましく、15～25μmが最も好ましい。

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が4.2Vより大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に充電終止電圧が4.3Vのような場合にも優れたサイクル特性を有している。放電終止電圧は、2.5V以上とすることができ、さらに2.8V以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常0.1～3Cの定電流放電で使用する。また、本発明におけるリチウム二次電池は、-40～100℃と広い範囲で充放電することができるが、好ましくは0～80℃で充放電することが好ましい。

本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口板に安全弁を用いることができる。その他、電池缶やガasketなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子、例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも1種以上を備えつけていることが好ましい。

本発明におけるリチウム二次電池は、必要に応じて複数本を直列および/または並列に組んで電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび/または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路、例えば、各電池および/または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路を設けても良い。

実施例

次に、実施例および比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせを包含する。特に、実施例の溶媒の組み合わせに限定されるものではない。

実施例 1

〔非水電解液の調製〕

プロピレンカーボネート (PC) : ジメチルカーボネート (DMC) (容量比) = 1 : 2 の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを 0.5 重量%、ビニレンカーボネート (VC) を 2 重量% となるように加えた。

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO_2 (正極活物質) を 90 重量%、アセチレンブラック (導電剤) を 5 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 5 重量% の割合で混合し、これに 1-メチルー 2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が 0.335 nm である黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛 (負極活物質) を 95 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 5 重量% の割合で混合し、これに 1-メチルー 2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点 -60°C の空気を電池内に含有させて、18650 サイズの円筒電池 (直径 18 mm、高さ 65 mm) を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置 (PTC 素子) を設けた。この時、正極の電極密度は 3.6 g/cm^3 であり、負極の電極密度は 1.7 g/cm^3 であった。正極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は $60 \mu\text{m}$ であり、負極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は $60 \mu\text{m}$ であった。

この18650電池を用いて、常温（20℃）下、2.2A（1C）の定電流で4.2Vまで充電した後、終止電圧4.2Vとして定電圧下に合計3時間充電した。次に2.2A（1C）の定電流下、終止電圧2.8Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量は、シュウ酸ジメチルを添加しない1M LiPF₆-EC/DEC（容量非水電解液3/7）を非水電解液として用いた場合（比較例2）とほぼ同等（1.00）であり、200サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は84.2%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例2

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを1重量%、ビニレンカーボネートを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は85.7%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例3

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は86.1%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例4

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを4重量%、ビニレンカーボネートを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は84.3%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例 5

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを0.1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は83.3%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例 6

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを5重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は83.4%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例 7

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、1,3-プロパンスルホン(P S)を0.1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は82.8%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例 8

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、1,3-プロパンスルホン(PS)を2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は84.2%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例 9

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、1, 3-プロパンスルトンを4重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は82.7%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例 10

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを2重量%、1, 3-プロパンスルトンを2重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は87.0%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例 11

非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）／メチルエチルカーボネート（MEC）（容量比3／7）を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを1重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は89.1%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例 12

非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）／メチルエチルカーボネート（MEC）（容量比3／7）を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを2重量%、1, 3-プロパンスルトンを1重量%を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は88.5%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

実施例 1 3

非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) (容量比 1 / 2) を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを 2 重量%、ビニレンカーボネートを 1 重量%、1, 3-プロパンスルトンを 1 重量%使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 89.0 % であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

実施例 1 4

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて LiMn_2O_4 を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを 2 重量%、ビニレンカーボネートを 1 重量%、1, 3-プロパンスルトンを 1 重量%使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 74.8 % であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

比較例 1

プロピレンカーボネート (PC) : ジメチルカーボネート (DMC) (容量比) = 1 : 2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1M の濃度になるように溶解した。このときシュウ酸ジメチルなどのシュウ酸ジアルキル、ビニレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトンは全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、電池特性を測定したが、全く充放電しなかった。

比較例 2

エチレンカーボネート (EC) : ジエチルカーボネート (DEC) (容量比) = 3 : 7 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1M の濃度になるように溶解し

た。このときシュウ酸ジメチル、ビニレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトンは全く添加しなかった。この非水電解液を使用したほかは実施例1と同様に18650電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200サイクル後の放電容量維持率は81.3%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

比較例3

プロピレンカーボネート(PC) : ジメチルカーボネート(DMC) (容量比) = 1 : 2の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した。シュウ酸ジメチルを2重量%添加し、ビニレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトンは全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様に18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は71.2%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

比較例4

プロピレンカーボネート(PC) : ジメチルカーボネート(DMC) (容量比) = 1 : 2の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した。添加剤として、ビニレンカーボネートを2重量%添加したほかは、実施例1と同様に18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は68.9%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

比較例5

プロピレンカーボネート(PC) : ジメチルカーボネート(DMC) (容量比) = 1 : 2の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した。添加剤として、1, 3-プロパンスルトンを2重量%添加したほかは実施例1と同様に18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は66.9%であった。18650電池の作製条件および

電池特性を表 1 に示す。

比較例 6

プロピレンカーボネート (PC) : ジメチルカーボネート (DMC) (容量比) = 1 : 2 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解した。このとき添加剤として、シュウ酸ジメチルを 5 重量% 添加し、ビニレンカーボネート、1, 3-プロパンスルトンは全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例 1 と同様に 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 81.7 % であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

表 1

	正極	シュウ酸 ジアルキル		VC	PS	電解液組成 (容量比)	初期 放電容量 (相対値)	200サイクル 放電容量 維持率(%)
		アルキル 基の種類	添加量 (wt%)	添加量 (wt%)	添加量 (wt%)			
実施例1	LiCoO ₂	ジメチル	0.5	2	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.00	84.2
実施例2	LiCoO ₂	ジメチル	1	2	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	85.7
実施例3	LiCoO ₂	ジメチル	2	2	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	86.1
実施例4	LiCoO ₂	ジメチル	4	2	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	84.3
実施例5	LiCoO ₂	ジメチル	2	0.1	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.00	83.3
実施例6	LiCoO ₂	ジメチル	2	5	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	83.4
実施例7	LiCoO ₂	ジメチル	2	0	0.1	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.00	82.8
実施例8	LiCoO ₂	ジメチル	2	0	2	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	84.2
実施例9	LiCoO ₂	ジメチル	2	0	4	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	82.7
実施例10	LiCoO ₂	ジメチル	2	2	2	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.02	87.0
実施例11	LiCoO ₂	ジメチル	2	1	0	1M LiPF ₆ EC/MEC=3/7	1.02	89.1
実施例12	LiCoO ₂	ジメチル	2	0	1	1M LiPF ₆ EC/MEC=3/7	1.01	88.5
実施例13	LiCoO ₂	ジメチル	2	1	1	1M LiPF ₆ EC/DEC=1/2	1.01	89.0
実施例14	LiMn ₂ O ₄	ジメチル	2	1	1	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.87	74.8
比較例1	LiCoO ₂	なし	0	0	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	-	充放電不可
比較例2	LiCoO ₂	なし	0	0	0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1	81.3
比較例3	LiCoO ₂	ジメチル	2	0	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.99	71.2
比較例4	LiCoO ₂	なし	0	2	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.99	68.9
比較例5	LiCoO ₂	なし	0	0	2	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	0.99	66.9
比較例6	LiCoO ₂	ジメチル	5	0	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.00	81.7

実施例 15

〔非水電解液の調製〕

非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）／γ-ブチロラクトン（GBL）（容量比2／8）を使用し、これにLiPF₆ およびLiBF₄ をそれぞれ0.1

9 M、0.1 Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製し、さらに添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジメチルを5重量%、ビニレンカーボネートを2重量%、1,3-プロパンスルトンを2重量%添加した。

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO_2 （正極活物質）を90重量%、アセチレンブラック（導電剤）を5重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチルー2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.336 nmである黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛（負極活物質）を95重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチルー2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点 -60°C の二酸化炭素を電池内に含有させて、18650サイズの円筒電池（直径18 mm、高さ65 mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置（PTC素子）を設けた。この時、正極の電極密度は 3.4 g/cm^3 であり、負極の電極密度は 1.4 g/cm^3 であった。正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は $70\text{ }\mu\text{m}$ であり、負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は $75\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この18650電池を用いて、常温（ 20°C ）下、0.6 A（0.3 C）の定電流で4.2 Vまで充電した後、終止電圧4.2 Vとして定電圧下に合計5時間充電した。次に0.6 A（0.3 C）の定電流下、終止電圧2.8 Vまで放電し、この充放電を繰り返した。200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は81.3%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

実施例 1.6

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジブチルを4重量%、ビニレンカーボネートを2重量%、1,3-プロパンスルトンを2重量%使用したほかは実

実施例 15 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 81.0% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 2 に示す。

実施例 1.7

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジヘキシルを 3 重量%、ビニレンカーボネートを 3 重量% 使用し、1, 3-プロパンスルトンを使用しなかったほかは実施例 15 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 81.1% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 2 に示す。

実施例 18

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジオクチルを 2 重量%、ビニレンカーボネートを 2 重量%、1, 3-プロパンスルトンを 2 重量% 使用したほかは実施例 15 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 82.7% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 2 に示す。

実施例 19

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ジドデシルを 1 重量%、ビニレンカーボネートを 3 重量% 使用し、1, 3-プロパンスルトンを使用しなかったほかは実施例 15 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 80.5% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 2 に示す。

比較例 7

添加剤として、非水電解液に対してビニレンカーボネートを 3 重量% 使用し、シュウ酸ジアルキルおよび 1, 3-プロパンスルトンを使用しなかったほかは実施例 15 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイク

ル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は65.4%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

表 2

	正極	シュウ酸ジアルキル		VC	PS	電解液組成 (容量比)	初期 放電容量 (相対値)	200サイクル 放電容量 維持率(%)
		アルキル 基の種類	添加量 (wt%)	添加量 (wt%)	添加量 (wt%)			
実施例 15	LiCoO ₂	ジメチル	5	2	2	1M (LiPF ₆ /LiBF ₄ =9/1) EC/GBL=2/8	1.00	81.3
実施例 16	LiCoO ₂	ジブチル	4	2	2	1M (LiPF ₆ /LiBF ₄ =9/1) EC/GBL=2/8	1.00	81.0
実施例 17	LiCoO ₂	ジヘキシル	3	3	0	1M (LiPF ₆ /LiBF ₄ =9/1) EC/GBL=2/8	1.00	81.1
実施例 18	LiCoO ₂	ジオクチル	2	2	2	1M (LiPF ₆ /LiBF ₄ =9/1) EC/GBL=2/8	1.00	82.7
実施例 19	LiCoO ₂	ジドデシル	1	3	0	1M (LiPF ₆ /LiBF ₄ =9/1) EC/GBL=2/8	1.00	80.5
比較例 7	LiCoO ₂	なし	0	3	0	1M (LiPF ₆ /LiBF ₄ =9/1) EC/GBL=2/8	0.97	65.4

実施例 20, 実施例 21

〔濡れ性の評価〕 以下のような方法により、濡れ性の評価を行った。すなわち、1M LiPF₆、ビニレンカーボネート(VC)/γ-ブチロラクトン(GBL)=2.5/97.5(容量比) [VC/GBL=3/97(重量比)]の溶液に各種シュウ酸ジアルキルを所定量加えた時の電解液に対するセパレータ(CEL GARD Inc. 製ポリプロピレン微多孔性フィルム; セルガード#2500(商標))の含浸性を濡れ性として評価した。含浸させて20秒後のセパレータの含浸性を目視で確認した。

その結果を表3に示す。表3中、×は濡れていない、△はやや濡れている、○はほぼ濡れている、◎は完全に濡れている状態を表す。

表3の結果から、アルコール残基のアルキル基の炭素原子数が6以上のシュウ酸ジアルキルは、セパレータへの親和性が、アルコール残基のアルキル基の炭素原子数が2のシュウ酸ジメチルや炭素原子数が4のシュウ酸ジブチルよりも高く、このため、微多孔性セパレータと接触下に置くと、速やかに、セパレータの多孔構造に浸透することが分る。このことは、リチウム二次電池の製造工程における

製造時間の短縮につながる。すなわち、リチウム二次電池の製造工程において、電池容器内に、正極シート、セパレータ、そして負極シートからなる積層体を装着したのち、電解液を充填し、次いで電池容器の蓋を装着する作業が行われるが、その蓋の装着は、充填された電解液が、セパレータに微多孔構造内に存在していた空気を置き換えて、該微多孔構造内に充填したのち実施する必要がある。したがって、セパレータの微多孔構造に短時間の内に浸透する電解液の使用により、リチウム二次電池の製造時間の短縮が実現する。

表 3

	重量 (%)	シュウ酸 ジメチル	シュウ酸 ジブチル	シュウ酸 ジヘキシル	シュウ酸 ジオクチル	シュウ酸 ジデシル	シュウ酸 ジドデシル
実施例20	3	×	△	○	◎	◎	◎
実施例21	2	×	×	△	○	○	○

実施例 2.2

〔非水電解液の調製〕

非水溶媒として、プロピレンカーボネート (PC) / ジメチルカーボネート (DMC) (容量比 1 / 2) を使用し、これに LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製し、さらに添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸エチルメチルを 1 重量%、ビニレンカーボネートを 2 重量% 添加した。

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO_2 (正極活物質) を 90 重量%、アセチレンブラック (導電剤) を 5 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 5 重量% の割合で混合し、これに 1-メチルー 2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が 0.336 nm である黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛 (負極活物質) を 95 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 5 重量% の割合で混合し、これに 1-メチルー 2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔

性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点 -60°C の二酸化炭素を電池内に含有させて、18650サイズの円筒電池（直径18mm、高さ65mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置（PTC素子）を設けた。この時、正極の電極密度は 3.4 g/cm^3 であり、負極の電極密度は 1.4 g/cm^3 であった。正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は $70\text{ }\mu\text{m}$ であり、負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は $75\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この18650電池を用いて、常温（ 20°C ）下、 0.6 A （ 0.3 C ）の定電流で 4.2 V まで充電した後、終止電圧 4.2 V として定電圧下に合計5時間充電した。次に 0.6 A （ 0.3 C ）の定電流下、終止電圧 2.8 V まで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量は、シュウ酸ジアルキルに代えてマロン酸ジメチルを2重量%添加した $1\text{ M LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ （容量比3/7）を非水電解液として用いた場合（比較例9）に比べて1.01であり、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は86.3%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表4に示す。

実施例23

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸エチルメチルを2重量%、1,3-プロパンスルトン（ PS ）を2重量%使用したほかは実施例22と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は85.1%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表4に示す。

実施例24

非水溶媒として、エチレンカーボネート（ EC ）/メチルエチルカーボネート（ MEC ）（容量比3/7）を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸エチルメチルを2重量%、ビニレンカーボネートを1重量%使用したほかは実施例22と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は89.4%であった。1

8 6 5 0 電池の作製条件および電池特性を表 4 に示す。

実施例 2.5

非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC) / メチルエチルカーボネート (MEC) (容量比 3 / 7) を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸エチルメチルを 2 重量%、1, 3-プロパンスルトン を 1 重量% 使用したほかは実施例 2 2 と同様に非水電解液を調製して 1 8 6 5 0 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 88.9% であった。1 8 6 5 0 電池の作製条件および電池特性を表 4 に示す。

実施例 2 6

非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) (容量比 1 / 2) を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸エチルメチルを 2 重量%、ビニレンカーボネートを 1 重量%、1, 3-プロパンスルトン を 1 重量% 使用したほかは実施例 2 2 と同様に非水電解液を調製して 1 8 6 5 0 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 90.2% であった。1 8 6 5 0 電池の作製条件および電池特性を表 4 に示す。

比較例 8

添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸エチルメチルのようなシュウ酸ジアルキルに代えてマロン酸ジメチルを 2 重量% 使用し、ビニレンカーボネートおよび 1, 3-プロパンスルトンを使用しなかったほかは実施例 2 2 と同様に非水電解液を調製した。この非水電解液を使用して実施例 2 2 と同様に 1 8 6 5 0 電池を作製し、電池特性を測定したが、全く充放電しなかった。

比較例 9

非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) (容量比 3 / 7) を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸

エチルメチルのようなシュウ酸ジアルキルに代えてマロン酸ジメチルを2重量%使用し、ビニレンカーボネートおよび1,3-プロパンスルトンを使用しなかったほかは実施例22と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は78.4%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表4に示す。

表 4

	正極	シュウ酸ジアルキル		VC	PS	電解液組成 (容量比)	初期 放電容量 (相対値)	200サイクル 放電容量 維持率(%)
		アルキル 基の種類	添加量 (wt%)	添加量 (wt%)	添加量 (wt%)			
実施例22	LiCoO ₂	エチルメチル	1	2	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	86.3
実施例23	LiCoO ₂	エチルメチル	2	0	2	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	1.01	85.1
実施例24	LiCoO ₂	エチルメチル	2	1	0	1M LiPF ₆ EC/MEC=3/7	1.02	89.4
実施例25	LiCoO ₂	エチルメチル	2	0	1	1M LiPF ₆ EC/MEC=3/7	1.01	88.9
実施例26	LiCoO ₂	エチルメチル	2	1	1	1M LiPF ₆ EC/DEC=1/2	1.01	90.2
比較例8	LiCoO ₂	マロン酸 ジメチル	2	0	0	1M LiPF ₆ PC/DMC=1/2	—	充放電せず
比較例9	LiCoO ₂	マロン酸 ジメチル	2	0	0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1	78.4

実施例27

非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC) /メチルエチルカーボネート (MEC) (容量比3/7) を使用し、添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸エチルメチルを1重量%、ビニレンカーボネートを1重量%、メチルプロパルギルカーボネート (MPC) を1重量%使用したほかは実施例22と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製した。初期放電容量は、シュウ酸ジアルキルに代えてマロン酸ジメチルを2重量%添加した1M LiPF₆-EC/DEC (容量比3/7) を非水電解液として用いた場合 (比較例9) に比べて1.02であり、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.1%であった。

実施例 28

非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC) / γ -ブチロラクトン (GBL) (容量比 2/8) を使用し、これに LiPF_6 および LiBF_4 をそれぞれ 0.9 M、0.1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製し、さらに添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ヘキシルメチルを 3 重量%、ビニレンカーボネートを 3 重量% 使用したほかは実施例 22 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 81.8% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 5 に示す。

実施例 29

非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC) / γ -ブチロラクトン (GBL) (容量比 2/8) を使用し、これに LiPF_6 および LiBF_4 をそれぞれ 0.9 M、0.1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製し、さらに添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸オクチルメチルを 2 重量%、ビニレンカーボネートを 3 重量% 使用したほかは実施例 22 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 82.3% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 5 に示す。

実施例 30

非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC) / γ -ブチロラクトン (GBL) (容量比 2/8) を使用し、これに LiPF_6 および LiBF_4 をそれぞれ 0.9 M、0.1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製し、さらに添加剤として、非水電解液に対してシュウ酸ドデシルメチルを 1 重量%、ビニレンカーボネートを 3 重量% 使用したほかは実施例 22 と同様に非水電解液を調製して 18650 電池を作製し、200 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 81.2% であった。18650 電池の作製条件および電池特性を表 5 に示す。

表 5

	正極	シュウ酸 ジアルキル		VC 添加量 (wt%)	PS 添加量 (wt%)	電解液組成 (容量比)	初期 放電容量 (相対値)	200サイクル 放電容量 維持率(%)
		アルキル基 の種類	添加量 (wt%)					
実施例 28	LiCoO ₂	ヘキシルメチル	3	3	0	1M (LiPF ₆ /LiBF ₄ =9/1) EC/GBL=2/8	1.00	81.8
実施例 29	LiCoO ₂	オクチルメチル	2	3	0	1M (LiPF ₆ /LiBF ₄ =9/1) EC/GBL=2/8	1.00	82.3
実施例 30	LiCoO ₂	ドデシルメチル	1	3	0	1M (LiPF ₆ /LiBF ₄ =9/1) EC/GBL=2/8	1.00	81.2

実施例 31, 実施例 32

シュウ酸ジアルキルとして、シュウ酸ヘキシルメチル、シュウ酸オクチルメチル、シュウ酸ドデシルメチルについて使用量を変えて、実施例 20 と同様に濡れ性の評価を行った。

その結果を表 6 に示す。表 6 中、△はやや濡れている、○はほぼ濡れている、◎は完全に濡れている状態を表す。

表 6 の結果から、シュウ酸ヘキシルメチル、シュウ酸オクチルメチル、シュウ酸ドデシルメチルともに優れた濡れ性を示し、特にシュウ酸オクチルメチル、シュウ酸ドデシルメチルは少量の添加でも濡れ性に優れていた。

表 6

	重量 (%)	シュウ酸 ヘキシルメチル	シュウ酸 オクチルメチル	シュウ酸 ドデシルメチル
実施例 31	3	○	◎	◎
実施例 32	2	△	○	○

上記実施例は 18650 電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形、ラミネート式の電池にも適用される。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、電池の長期にわたるサイクル特性、電気容量、保存特性など

の電池特性に優れたリチウム二次電池、およびそのリチウム二次電池に用いることができる非水電解液を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がグラファイトを含む材料であり、該非水電解液中にシュウ酸ジアルキルを含有し、且つビニレンカーボネートおよび／または1, 3-プロパンスルトンを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

2. 前記シュウ酸ジアルキルのアルキル基が炭素原子数1～12のものである請求項1に記載のリチウム二次電池。

3. 前記非水電解液の重量に対して、前記シュウ酸ジアルキルの含有量が0.01～10重量%であり、前記ビニレンカーボネートの含有量が0.01～20重量%であり、前記1, 3-プロパンスルトンの含有量が0.01～20重量%である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

4. 前記非水溶媒が、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、又は環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせを含むものである請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

5. 前記鎖状カーボネートとしてメチルエチルカーボネートを含む請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

6. 前記非水溶媒が、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの組み合わせ、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの組み合わせ、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの組み合わせ、又はエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとの組み合わせからなる請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

7. 前記グラファイトは、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.340 nm以下である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

8. 正極活物質が、充電終了後の開回路電圧がLi基準で4.3V以上を示すリチウム複合金属酸化物である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

9. 正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されているリチウム二次電池用の非水電解液であって、該非水電解液中にシュウ酸ジアルキルを含有し、且つ

ビニレンカーボネートおよび／または1，3－プロパンスルトンを含有することを特徴とする非水電解液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M4/58, H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M4/58, H01M4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-272756 A (Sony Corp.), 20 October, 1995 (20.10.95), Claim 1; Par. No. [0033] (Family: none)	1-9
A	JP 8-321311 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 December, 1996 (03.12.96), Claim 1 (Family: none)	1-9
A	JP 9-199172 A (Sony Corp.), 31 July, 1997 (31.07.97), Claim 1 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 September, 2004 (10.09.04)Date of mailing of the international search report
28 September, 2004 (28.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011714

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-367674 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 December, 2002 (20.12.02), Claim 1; Par. No. [0020] (Family: none)	1-9
A	JP 8-45545 A (SAFT (Societe Anonyme dite:SAFT)), 16 February, 1996 (16.02.96), Par. No. [0028] & EP 683537 A1 & US 5626981 A1	1-9
A	JP 2000-3724 A (Ube Industries, Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), Claim 1 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40; H01M4/58, H01M4/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40, H01M4/58, H01M4/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-272756 A (ソニー株式会社), 1995. 10. 20, 請求項 1、【0033】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-321311 A (三洋電機株式会社), 1996. 12. 03, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 9-199172 A (ソニー株式会社), 1997. 07. 31, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 09. 2004

国際調査報告の発送日

28. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4X

3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-367674 A (三菱化学株式会社) , 2002. 12. 20, 請求項 1、【0020】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-45545 A (サフト) , 1996. 02. 16, 【0028】 & EP 683537 A1 & US 5626981 A1	1-9
A	JP 2000-3724 A (宇部興産株式会社) , 2000. 01. 07, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-9